



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q76847

Kuo-Yu CHEN, et al.

Appln. No.: 10/633,708

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 5, 2003

For: METHOD OF REDUCING PHOTOELECTRIC DEVICE LEAKAGE CURRENT IN  
CONJUGATED POLYMER AND CONJUGATED POLYMER COMPOSITION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

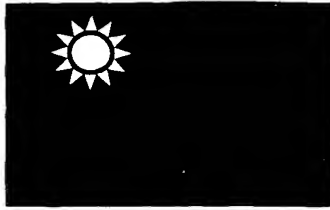
**23373**

CUSTOMER NUMBER

*Brett S. Sylvester / Bruce E. Kramer*  
Brett S. Sylvester / Reg. No. 33,725  
Registration No. 32,765

Enclosures: Republic of China 092115804

Date: September 5, 2003



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 06 月 11 日  
Application Date

申請案號：092115804  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 8 月 4 日  
Issue Date

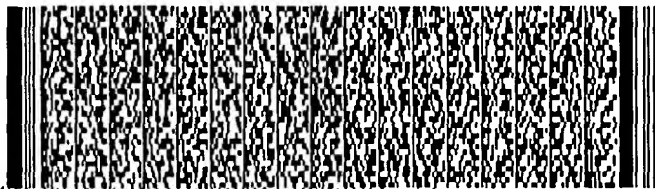
發文字號：09220785720  
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	降低共軛高分子漏電流之方法及其共軛高分子組合物
	英 文	Method Of Reducing The Photoelectric Device Current Leakage In Conjugated Polymer And Conjugated Polymer Composition
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	1. 陳國裕 2. 段啟聖 3. 鄧宛容
	姓 名 (英文)	1. Kuo-Yu Chen 2. Chi-Shen Tuan 3. Wan-Jung Teng
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	1. 彰化縣和美鎮北堂路166號 2. 新竹市北區舊社里光華二街81巷10弄49號6樓 3. 新竹縣竹北市華興街251號
	住居所 (英 文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或 姓 名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
	代表人 (英文)	1. Weng, Cheng-I



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中 文)	4. 張信貞
	姓 名 (英 文)	4. Hsin-Chen Chang
	國 籍 (中 英 文)	4. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	4. 新竹市長春街16巷1號
	住居所 (英 文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中 文)	
	代表人 (英 文)	



四、中文發明摘要 (發明名稱：降低共軛高分子漏電流之方法及其共軛高分子組合物)

本發明提供一種降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，係將螯合劑添加於共軛高分子材料內，利用螯合劑具有螯合金屬離子的能力，達到降低金屬離子在電場下的導電性及移動性，減低漏電流的產生，增加元件高穩定性。此外，螯合劑與金屬離子螯合後，降低金屬離子活性，亦增加材料與元件的安定性。本發明亦提供一種共軛高分子組合物。

伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_\_9\_\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、英文發明摘要 (發明名稱：Method Of Reducing The Photoelectric Device Current Leakage In Conjugated Polymer And Conjugated Polymer Composition)

A method of reducing the photoelectric device current leakage caused by residual metal ions in conjugated polymer. A chelating agent is added to a conjugated polymer material, thereby the conductivity and mobility of metal ions under a electric field are reduced due to the chelation of metal ions with the chelating agent; therefore, the current leakage is reduced and the stability of



四、中文發明摘要 (發明名稱：降低共軛高分子漏電流之方法及其共軛高分子組合物)

六、英文發明摘要 (發明名稱：Method Of Reducing The Photoelectric Device Current Leakage In Conjugated Polymer And Conjugated Polymer Composition)

devices is improved. Furthermore, the activity of metal ions is reduced after the metal ions are chelated by the chelating agent, enhancing the stability of the material and the devices. A conjugated polymer composition is also provided.



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優

無

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

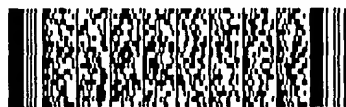
寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



## 五、發明說明 (1)

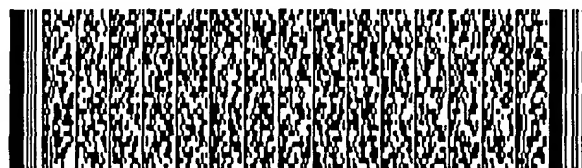
### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，詳言之，係利用螯合劑捕捉共軛高分子中殘留金屬離子，以防止光電元件漏電流之產生。本發明又有關一種利用上述方法之主要技術部分所產生之共軛高分子組合物。

### 【先前技術】

共軛高分子材料被廣泛應用於有機光電元件上，如高分子電激發光二極體、有機電晶體、有機太陽能電池…等。共軛高分子材料的純度對元件的光電性質影響非常大，污染物的來源非常多，包含在合成共軛高分子時所殘留的觸媒、反應物、使用之器皿及周遭環境等。然而，共軛高分子材料純化不易，純化後仍會殘留金屬離子，當在共軛高分子材料所形成的元件施加電場時，會因殘留之金屬離子導致漏電流，致使元件效率降低。此外，殘留之金屬離子亦容易造成共軛高分子材料進一步反應或氧化，降低材料的安定性，致使元件失效。因此，需要一種方法以解決共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之問題。

美國專利第6,255,450號揭示藉由加入界面活性劑、冠狀醚、金屬螯合物或離子複合劑，將聚集的導電性高分子先驅體分離，使摻雜物能均勻分散在高分子先驅體內，以增加導電性。其並未述及殘留金屬離子所致之問題及解





## 五、發明說明 (2)

決方法。

### 【發明內容】

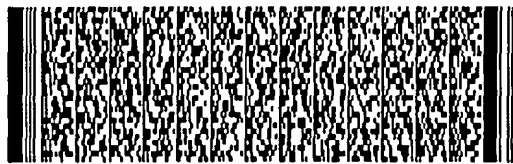
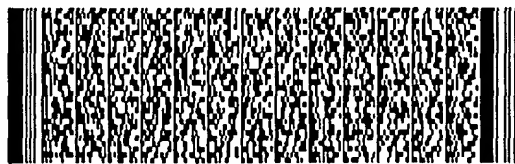
鑑於上述習知技術之缺點，本發明之目的係提供一種降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其能夠降低光電元件之漏電流及提高穩定性。

本發明又一目的係提供一種共軛高分子組合物，其應用於光電元件時，具有較佳之安定性，及使得元件漏電流低及穩定性高。

為達上述本發明之目的，本發明之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，包括(i)提供一光電元件用之共軛高分子材料或其先驅體；(ii)將共軛高分子材料或其先驅體、量為共軛高分子材料或其先驅體重量之0.01至50%之螯合劑及適量溶劑攪拌形成溶液，使螯合劑與共軛高分子材料或其先驅體中殘留金屬離子螯合；及(iii)將步驟(ii)所得之溶液製成光電元件用之薄膜之步驟。

本發明之共軛高分子組合物，至少包括(a)共軛高分子或其先驅體，及(b)量為共軛高分子或其先驅體總重量之0.01至50%之螯合劑。

本發明藉由螯合劑螯合共軛高分子內的殘留金屬離子，降低金屬離子在電場下的導電性及移動性，而降低元件漏電流的產生，達到元件具有高穩定性的目的。此外，共軛高分子中加入螯合劑後，金屬離子與螯合劑結合，可



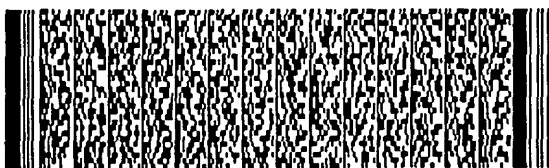
### 五、發明說明 (3)

降低金屬離子的活性，避免共軛高分子材料進一步反應或氧化，而可增加材料的安定性。

#### 【實施方式】

本發明之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，係將螯合劑、共軛高分子或其先驅體溶解於單一溶劑或混合溶劑中，利用螯合劑螯合共軛高分子或其先驅體中殘留的金屬離子，以降低金屬離子的導電性及移動性，因而降低元件漏電流的產生，增加元件穩定性。此外，螯合劑與金屬離子螯合後，降低金屬離子活性，亦能增加材料與元件的安定性。本發明之方法包括下列步驟：

首先，提供一光電元件用之共軛高分子材料或其先驅體。適合之共軛高分子材料或其先驅體為應用於光電元件之有機發光高分子材料、電子傳遞高分子材料、或電洞傳遞高分子材料，例如，聚苯胺與其衍生物、聚噻吩與其衍生物、聚吡咯與其衍生物、聚苯撐(polyphenylenes)與其衍生物、聚伸苯基乙烯(polyphenylene vinylene)與其衍生物、聚芘(polypyrene)與其衍生物、聚芴(polyfluorene)與其衍生物、聚吡啶(polypyridine)與其衍生物、聚喹諾二吡咯(polyquinodiazole)與其衍生物、PEDOT (即，聚(伸乙基二氧噻吩))(poly(ethylenedioxythiophene)))、及上述聚合物之先驅體等。較佳為聚伸苯基乙烯(polyphenylene



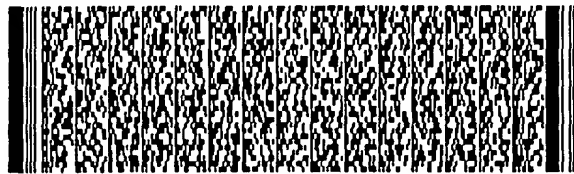
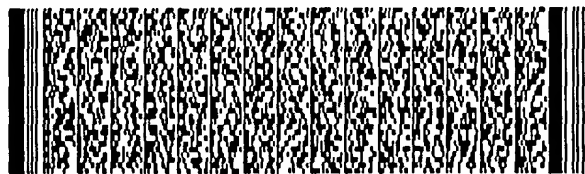
#### 五、發明說明 (4)

vinylene) (較佳之分子量範圍為1萬至200萬)、聚芴 (polyfluorene) (較佳之分子量範圍為1萬至100萬)、其先驅體、其衍生物、及其組合。本文中所述之「衍生物」意指高分子主鏈上具有不同種類的側鏈取代基，例如但不限於：烷基、烷氧基、苯基、苯氧基、雜環基、氰基、鹵素基、三氟甲基、矽烷基等取代基。

接著，將上述之共軛高分子材料或其先驅體、量為共軛高分子材料或其先驅體重量之0.01至50%之螯合劑、及適量溶劑攪拌形成溶液，使螯合劑與共軛高分子材料或其先驅體中殘留金屬離子螯合。螯合劑指的是具有螯合金屬能力的物質，例如： $\beta$ -乙酮類(如乙醯丙酮、三氟乙醯丙酮或噻吩甲醯三氟丙酮)、聚磷酸鹽類(如三磷酸鈉 (sodium triphosphate) 或六偏磷酸 (hexametaphosphoric acid)、磷酸類(如膦基三亞甲基磷酸、乙二胺四亞甲基磷酸、或羥亞乙基二磷酸)、胺基羧酸類(如乙二胺四乙酸、羥乙二胺四乙酸、膦基三乙酸、N-二羥乙基胺乙酸或乙二羥苯基胺基乙酸)、羧酸類(如酒石酸、檸檬酸、葡萄糖酸、或5-磺醯基柳酸)、多胺基類(如乙二胺或三伸乙四胺)、胺基醇(如三乙醇胺或N-羥乙基乙二胺)、芳香性雜環鹼類(如：聯吡啶基或菲啉)、酚類(如柳醛、二硫鄰二酚或鉻變酸)、胺基酚類(如8-羥基喹啉或喹啉磺酸)、肟類(oximes) (如丁二酮肟或柳醛肟)、柳亞胺類 (salicylimines) (如N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺 (N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamine)、希夫鹼類

##### 五、發明說明 (5)

(如二柳醛1,2-丙二亞胺)、四吡咯類(如四苯基撲吩(tetraphenylporphin)或酞青素)、硫化物(如二硫化四甲基秋蘭姆(tetramethylthiuram disulfide)、二硫醇、2,3-二氫硫丙醇、乙硫醇酸、乙基黃原酸鉀(potassium ethyl xanthate)、二乙基二硫胺甲酸鈉(sodium diethyldithiocarbamate)、雙硫脲、二乙基二硫磷酸或硫脲)、冠狀醚(如12-冠狀醚-4 (12-Crown-4)、15-冠狀醚-5 (15-Crown-5)、18-冠狀醚-6 (18-Crown-6)、或二苯并-18-冠狀醚-6)、三唑衍生物(如Ciba® Irgamet® 30、Ciba® Irgamet® 39、Ciba® Irgamet® 42、Ciba® Irgamet® BTA M、Ciba® Irgamet® SBT 75、或Ciba® Irgamet® TTA)、高分子類(如聚伸乙亞胺、聚甲基丙烯酸丙酮(polymethacryloylacetone)或聚(對乙烯苯甲基亞胺二乙酸(Poly(p-vinylbenzyliminodiacetic acid)))等。較佳為8-羥基喹啉、喹啉磺酸、二硫化四乙基秋蘭姆(tetraethylthiuram disulfide)、二硫化四甲基秋蘭姆、二硫醇、2,3-二氫硫丙醇、乙硫醇酸、乙基黃原酸鉀(potassium ethyl xanthate)、二乙基二硫胺甲酸鈉(sodium diethyldithiocarbamate)、雙硫脲、二乙基二硫磷酸、硫脲、12-冠狀醚-4、15-冠狀醚-5、18-冠狀醚-6、二苯并-18-冠狀醚-6、N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺、或其組合。螯合劑用量依共軛高分子材料或其先驅體中殘留金屬離子量而定，可為共軛高分子材料或其先驅體重量之0.01至50%，較佳為0.05至30%，及更佳為0.1至15%。

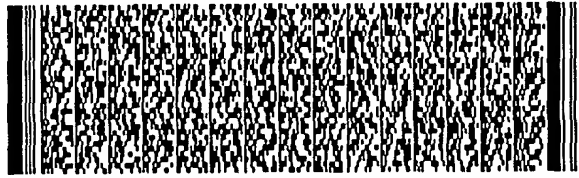
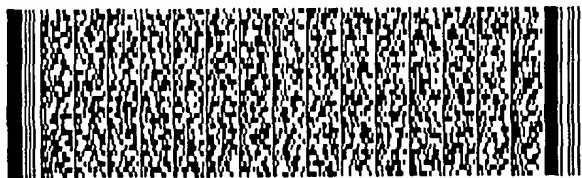


## 五、發明說明 (6)

所使用之溶劑並無特別限定，能達到溶劑功能且不損害共軛高分子或其先驅體與螯合劑之性質即可，可為非極性或低極性之單一溶劑或共溶劑，例如：(1)芳香性碳氫化合物：如甲苯、二甲苯、乙基苯、二甲基苯、二乙基苯、二丁基苯、異丙基甲苯、丙基苯、1,3,5-三甲基苯(mesitylene)、三甲基苯、蔡滿、四甲基苯、或十二烷基苯，(2)含有鹵素的苯類衍生物：如氯苯，二氯苯或三氯苯，(3)含有烷氧基的苯類衍生物：如茴香醚(anisole)或苯乙醚(phenetole)，(4)含有氮原子之雜環類衍生物：如吡啶、甲基吡啶、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、乙基哌啶、吡咯烷、甲基吡咯烷、或吡咯，(5)呋喃衍生物：如四氫呋喃、甲基四氫呋喃、二甲基四氫呋喃、二甲氧基四氫呋喃、四甲基四氫呋喃、或四氫哌喃，或(6)環狀脂肪族飽和酮類：如環己酮，或上述兩種或兩種以上之共溶劑等。溶解度範圍一般為1 mg/cc至100 mg/cc。

所使用之溶劑亦可為極性單一溶劑或共溶劑，如水、水之相容性之醇類(如甲醇、乙醇)、有機溶劑(如N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基咪唑啉、二甲亞砷)及其兩種或兩種以上之共溶劑等。溶解度範圍一般為1 mg/cc至100 mg/cc。

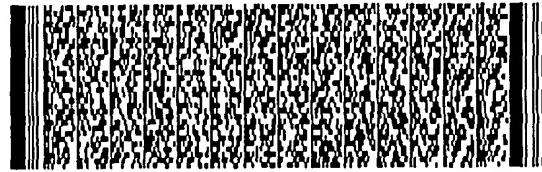
本發明之方法中，添加螯合劑之時點為在共軛高分子合成後，由於光電元件用之共軛高分子因為分子量大，純化困難，常殘留來自觸媒及其他污染源之金屬離子，可利用本發明之方法，添加螯合劑以將金屬離子螯合，殘留金



##### 五、發明說明 (7)

屬離子量多時，即添加較大量之螯合劑，殘留金屬離子量少時，即可添加較少量之螯合劑，以達本發明之效用。當共軛高分子是以先驅體之形式提供時，本發明之方法之添加螯合劑之時點亦可在共軛高分子之先驅體形式之時，以將殘留之金屬離子螯合。

然後，將所得之含有共軛高分子或其先驅體及螯合劑之溶液製成光電元件用之薄膜。例如，可將溶液以噴墨列印或旋塗或表面塗佈或浸漬塗佈或網印或微接觸(micro contact)等製程在導電玻璃或平板或塑膠薄膜上製成薄膜，再蒸鍍金屬或ITO電極，即可製作成有機二極體發光元件；將溶液配成電子與電動傳輸半導體油墨，再以噴墨列印或旋塗或表面塗佈或浸漬塗佈或網印或微接觸等製程在導電玻璃或平板或塑膠薄膜上製成雙層薄膜，再蒸鍍金屬或ITO電極，即可製作成有機太陽能電池元件；將溶液配成電子或電動傳輸半導體油墨，再以噴墨列印或旋塗或表面塗佈或浸漬塗佈或網印或微接觸等製程在介電層如二氧化矽、氮化矽、聚亞胺、聚乙烯酚、壓克力…上製成薄膜，再於介電層及半導體層之上各蒸鍍金屬電極（開極、源極與汲極），即可製作成有機電晶體元件；將溶液配成電子或電動傳輸半導體油墨，再以噴墨列印或旋塗或表面塗佈或浸漬塗佈或網印或微接觸等製程在金屬薄膜層上如Al、Mg、Au、Cr、Fe、Zn、Ag、Ni、Cu、Pd…等，再重複上述製程製成多層膜結構，即可製作成有機雷射、有機記憶體、有機電阻、有機電容、或有機電感元件。利用本發



## 五、發明說明 (8)

明之方法所製得之光電元件，比未添加螯合劑之習知技術具有較低之漏電流、較高之整流比、電性較穩定、且使用壽命較長。

在進行本發明之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法時，同時獲得一共軛高分子組合物，可應用於光電元件，其包括共軛高分子或其先驅體，及量為該共軛高分子或其先驅體總重量之0.01至50%之螯合劑。所使用之共軛高分子或其先驅體及螯合劑之界定及所得之組合物之應用如上所述。本發明之共軛高分子組合物，尚可進一步包括溶劑，以溶液之形式形成商品。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下。

實施例

製備1

在 $N_2$ 環境下，將聚(2,3-二丁氧基-1,4-伸苯乙烯)(poly(2,3-dibutoxy-1,4-phenylene vinylene)，即，DB-PPV)共軛高分子溶解於無水茴香醚溶劑中，溶解濃度為2.5 mg/cc，分成4份至瓶中，分別供比較例1及實施例1至3使用。所使用之DB-PPV之分子量為86萬、分子量分佈為4.2，此DB-PPV含有高金屬離子含量，其金屬離子種類及含量如表1所示：



## 五、發明說明 (9)

表 1 高金屬離子含量之 DB-PPV  
所含金屬離子種類及含量

離子	離子量 (ppm)
Na	23.6
Mg	13.1
Al	43.5
K	1238.0
Ca	128.8
Cr	2.8
Mn	1.2
Fe	65.9
Co	1.4
Ni	6.4
Cu	11.2
Ba	1.1
Pb	4.2
總量	1541

### 比較例1

將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層，厚度60 nm。將製備1所得之DB-PPV溶液以2000 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，形成厚度50 nm之發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm厚度Ca當作陰極電





## 五、發明說明 (10)

極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試元件之光電效率，得到第1圖，為電流電壓與亮度關係圖。

### 實施例1

將螯合劑18-冠狀醚-6加入製備1所得之DB-PPV溶液中，螯合劑加入量為該DB-PPV高分子重量的5 wt%。將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層，厚度60 nm。將加有螯合劑之DB-PPV溶液以2000 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，形成厚度50 nm之發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm厚度Ca當作陰極電極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試元件之光電效率，得到第2圖，為電流電壓與亮度關係圖。

### 實施例2

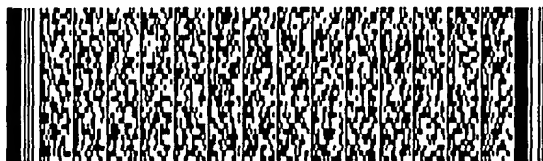
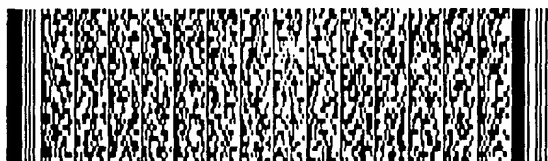
以如實施例1之相同方式進行，但使用螯合劑8-羥基喹啉代替18-冠狀醚-6。將所得之元件測試光電效率，得到第3圖。

### 實施例3

以如實施例1之相同方式進行，但使用螯合劑二硫化四乙基秋蘭姆代替18-冠狀醚-6。將所得之元件測試光電效率，得到第4圖。

### 製備2

以與製備1相同種類但金屬離子含量較低之DB-PPV做為共軛高分子。在 $N_2$ 環境下，將DB-PPV共軛高分子溶解於無水甲苯溶劑中，溶解濃度為5 mg/cc，分成3份至瓶中，分別供比較例2及實施例4及5使用。所使用之DB-PPV之分



## 五、發明說明 (11)

子量為86萬、分子量分佈為4.2，其金屬離子含量如表2

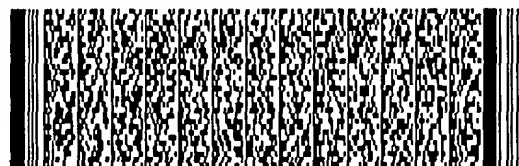
表 2 低金屬離子含量之 DB-PPV

所含金屬離子種類及含量

離子	離子量(ppm)
Na	4.7
Mg	12.9
Al	10.6
K	44.7
Ca	104.9
Mn	1.3
Fe	9.7
Ni	0.8
Cu	0.7
總量	190

### 比較例2

將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層、厚度60 nm，將製備2所得之DB-PPV溶液以1500 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，在70℃加熱板上加熱40分鐘，形成發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm



## 五、發明說明 (12)

厚度之Ca當作陰極電極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試元件之光電效率，得到第6圖，為電流電壓與亮度關係圖。

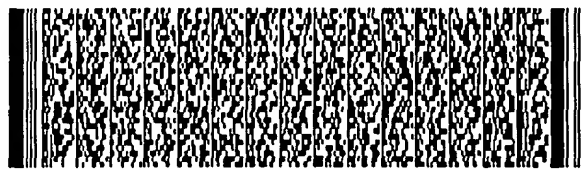
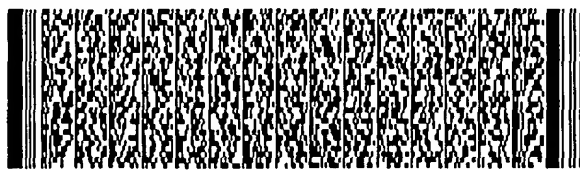
### 實施例4

將螯合劑8-羥基喹啉加入製備2所得之DB-PPV溶液中，螯合劑加入量為該DB-PPV高分子重量的5 wt%。將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層、厚度60 nm，將加有8-羥基喹啉之DB-PPV溶液以1500 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，在70 °C加熱板上加熱40分鐘，形成發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm厚度之Ca當作陰極電極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試所得元件之光電效率，得到第7圖，為電流電壓與亮度關係圖。

### 實施例5

以如實施例4之相同方式進行，但使用螯合劑N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺代替8-羥基喹啉。測試所得元件之光電效率，得到第8圖。

第1至4及6至8圖顯示之電流電壓與亮度關係圖。第1至4圖為將高離子含量之DB-PPV溶於無水茴香醚溶劑中、製作結構如ITO/PEDOT/DB-PPV/Ca/Al之元件，測試其正負偏壓之電流密度與發光亮度；其中第2至4圖為添加5 wt%螯合劑於無水茴香醚溶劑中製作同樣結構元件測試之結果，而第1圖為未添加螯合劑之比較例，以做為對照。由圖中比較可發現有添加螯合劑製作元件之起始電流密度皆



#### 五、發明說明 (13)

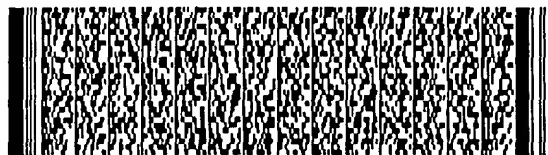
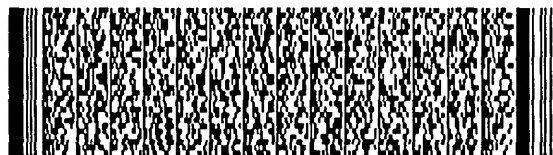
低於未添加螯合劑元件之起始電流密度，且負偏壓所寄生之電流密度亦較低，另發光亮度亦未因添加螯合劑而降低。另第6至8圖顯示在低離子含量之DB-PPV溶於無水甲苯溶劑中，在添加適當濃度之螯合劑後亦有同樣之功效：在添加螯合劑製作之元件，其起始電流、負偏壓所寄生之電流皆有明顯降低之現象；且發光亮度亦未有影響。

第5圖顯示比較例1與實施例1至3所得之4個元件之整流比，比較整流比後亦可發現：添加螯合劑製作元件，在起始電壓以上之整流比明顯高於未添加螯合劑者。由此可再次證明螯合劑之添加有降低共軛高分子元件漏電流之功效。

第9圖顯示比較例2與實施例4至5所得之3個元件之整流比，由圖中亦可看出加入螯合劑之元件整流比明顯提昇，再次證明螯合劑之功效。

製備3

在 $N_2$ 環境下，將聚(9,9-二辛烷芴)(在此稱為PF)共軛高分子溶解於無水茴香醚溶劑中，溶解濃度為20 mg/cc，分成4份至瓶中，分別供比較例3及實施例6至8使用。PF之分子量為36000，金屬離子種類及含量如表3：



## 五、發明說明 (14)

表 3 PF 含有之金屬離子種類及含量

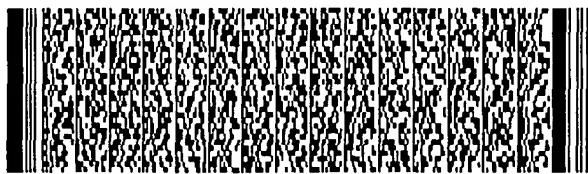
離子	離子量(ppm)
Na	2.9
Mg	20.8
Al	14.0
K	3.2
Ca	39.4
Fe	6.5
總量	87

### 比較例3

將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層、厚度60 nm，將製備3所得之PF溶液以3000 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，在70℃加熱板上加熱40分鐘，形成厚度40 nm之發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm厚度之Ca當作陰極電極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試元件之光電效率。

### 實施例6

將螯合劑8-羥基喹啉加入製備3所得之PF溶液中，螯合劑加入量為PF高分子重量的1 wt%。將PEDOT旋塗在已清潔之ITO玻璃上，當作電洞傳輸層、厚度60 nm，將加有8-



#### 五、發明說明 (15)

羥基喹啉之PF溶液以3000 rpm轉速旋塗於PEDOT層上，在70 °C加熱板上加熱40分鐘，形成厚度40 nm之發光層，再送入真空腔內抽真空至 $10^{-6}$  Torr，蒸鍍50 nm厚度之Ca當作陰極電極，再蒸鍍Al作為保護層，完成元件。測試所得元件之光電效率。

#### 實施例7

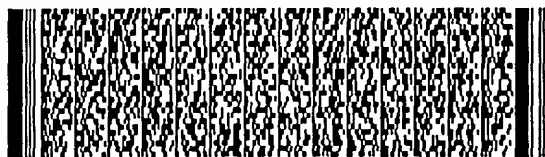
以如實施例6之相同方式進行，但使用螯合劑二硫化四乙基秋蘭姆代替8-羥基喹啉。測試所得元件之光電效率。

#### 實施例8

以如實施例6之相同方式進行，但使用螯合劑N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺代替8-羥基喹啉。測試所得元件之光電效率。

第10圖顯示比較例3與實施例6至8所得之4個元件之整流比，由圖中亦可看出加入螯合劑之元件整流比明顯提昇，再次證明螯合劑之功效。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾。因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



#### 圖式簡單說明

第1至4圖係比較例1及本發明之實施例1至3所得元件之電流電壓與亮度關係圖。

第5圖顯示比較例1及本發明之實施例1至3所得之4個元件之整流比。

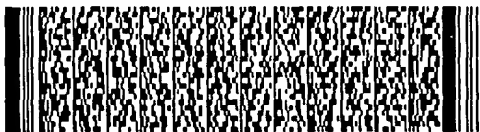
第6至8圖係比較例2及本發明之實施例4及5所得元件之電流電壓與亮度關係圖。

第9圖顯示比較例2及本發明之實施例4及5所得之3個元件之整流比。

第10圖顯示比較例3及本發明之實施例6至8所得之4個元件之整流比。

#### 【圖式符號說明】

無



## 六、申請專利範圍

1. 一種降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，包括下列步驟：

(i) 提供一光電元件用之共軛高分子材料或其先驅體；

(ii) 將該共軛高分子材料或其先驅體、量為該共軛高分子材料或其先驅體重量之0.01至50%之螯合劑及溶劑形成溶液，使該螯合劑與該共軛高分子材料或其先驅體中殘留金屬離子螯合；及

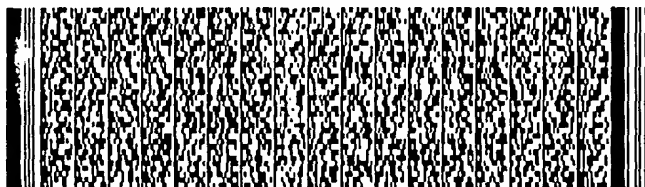
(iii) 將步驟(ii)所得之溶液製成光電元件用之薄膜。

2. 如申請專利範圍第1項所述之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該共軛高分子材料或其先驅體為有機發光高分子材料、電子傳遞高分子材料、或電洞傳遞高分子材料。

3. 如申請專利範圍第2項所述之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該共軛高分子材料係擇自聚伸苯基乙烯(polyphenylene vinylene)、聚芴(polyfluorene)、其衍生物、其先驅體及其組合所組成之族群。

4. 如申請專利範圍第3項所述之降低共軛高分子中殘留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該共軛高分子材料為聚(2,3-二丁氧基-1,4-伸苯乙烯)、聚(9,9-二辛烷芴)、或其先驅體。

5. 如申請專利範圍第1項所述之降低共軛高分子中殘





#### 六、申請專利範圍

留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該螯合劑1  
擇自由胺基酚類、硫化物類、冠狀醚類、柳亞胺類  
(salicylimines)及其組合所組成之族群。

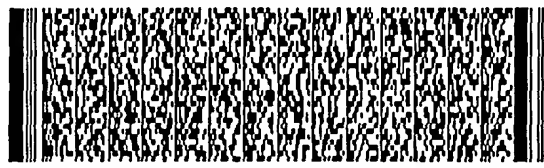
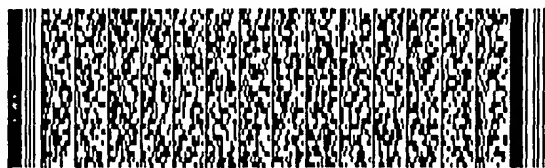
6. 如申請專利範圍第5項所述之降低共軛高分子中殘  
留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該螯合劑係  
擇自8-羥基喹啉、喹啉磺酸、二硫化四乙基秋蘭姆  
(tetraethylthiuram disulfide)、二硫化四甲基秋蘭  
姆、二硫醇、2,3-二氫硫丙醇、乙硫醇酸、乙基黃原酸鉀  
(potassium ethyl xanthate)、二乙基二硫胺甲酸鈉  
(sodium diethyldithiocarbamate)、雙硫脲、二乙基二  
硫磷酸、硫脲、12-冠狀醚-4、15-冠狀醚-5、18-冠狀醚  
-6、二苯并-18-冠狀醚-6、N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺及  
其組合所組成之族群。

7. 如申請專利範圍第6項所述之降低共軛高分子中殘  
留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中該螯合劑為  
18-冠狀醚-6、8-羥基喹啉、二硫化四乙基秋蘭姆、或  
N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺。

8. 如申請專利範圍第1項所述之降低共軛高分子中殘  
留金屬離子造成光電元件漏電流之方法，其中製成之該薄  
膜係應用於有機二極體發光元件、有機太陽能電池元件、  
有機電晶體元件、有機雷射元件、有機記憶體元件、有機  
電阻元件、有機電容元件、或有機電感元件。

9. 一種共軛高分子組合物，至少包括下列：

(a) 共軛高分子或其先驅體，及



#### 六、申請專利範圍

(b) 量為該共軛高分子或其先驅體總重量之0.01至50%之螯合劑。

10. 如申請專利範圍第9項所述之共軛高分子組合物，其中該共軛高分子或其先驅體為有機發光高分子材料、電子傳遞高分子材料、或電洞傳遞高分子材料。

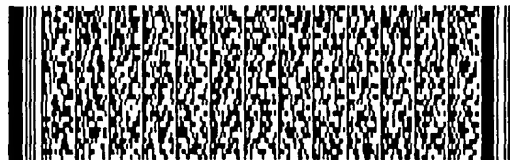
11. 如申請專利範圍第10項所述之共軛高分子組合物，其中該共軛高分子係擇自聚伸苯基乙烯、聚芴、其衍生物、其先驅體及其組合所組成之族群。

12. 如申請專利範圍第11項所述之共軛高分子組合物，其中該共軛高分子為聚(2,3-二丁氧基-1,4-伸苯乙烯)、聚(9,9-二辛烷芴)、或其先驅體。

13. 如申請專利範圍第9項所述之共軛高分子組合物，其中該螯合劑係擇自胺基酚類、硫化物類、冠狀醚類、柳亞胺類及其組合所組成之族群。

14. 如申請專利範圍第13項所述之共軛高分子組合物，其中該螯合劑係擇自8-羥基喹啉、喹啉磺酸、二硫化四乙基秋蘭姆、二硫化四甲基秋蘭姆、二硫醇、2,3-二氫硫丙醇、乙硫醇酸、乙基黃原酸鉀、二乙基二硫胺甲酸鈉、雙硫脲、二乙基二硫磷酸、硫脲、12-冠狀醚-4、15-冠狀醚-5、18-冠狀醚-6、二苯并-18-冠狀醚-6、N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺及其組合所組成之族群。

15. 如申請專利範圍第14項所述之共軛高分子組合物，其中該螯合劑為18-冠狀醚-6、8-羥基喹啉、二硫化四乙基秋蘭姆、或N,N'-雙(亞柳基)伸乙二胺。

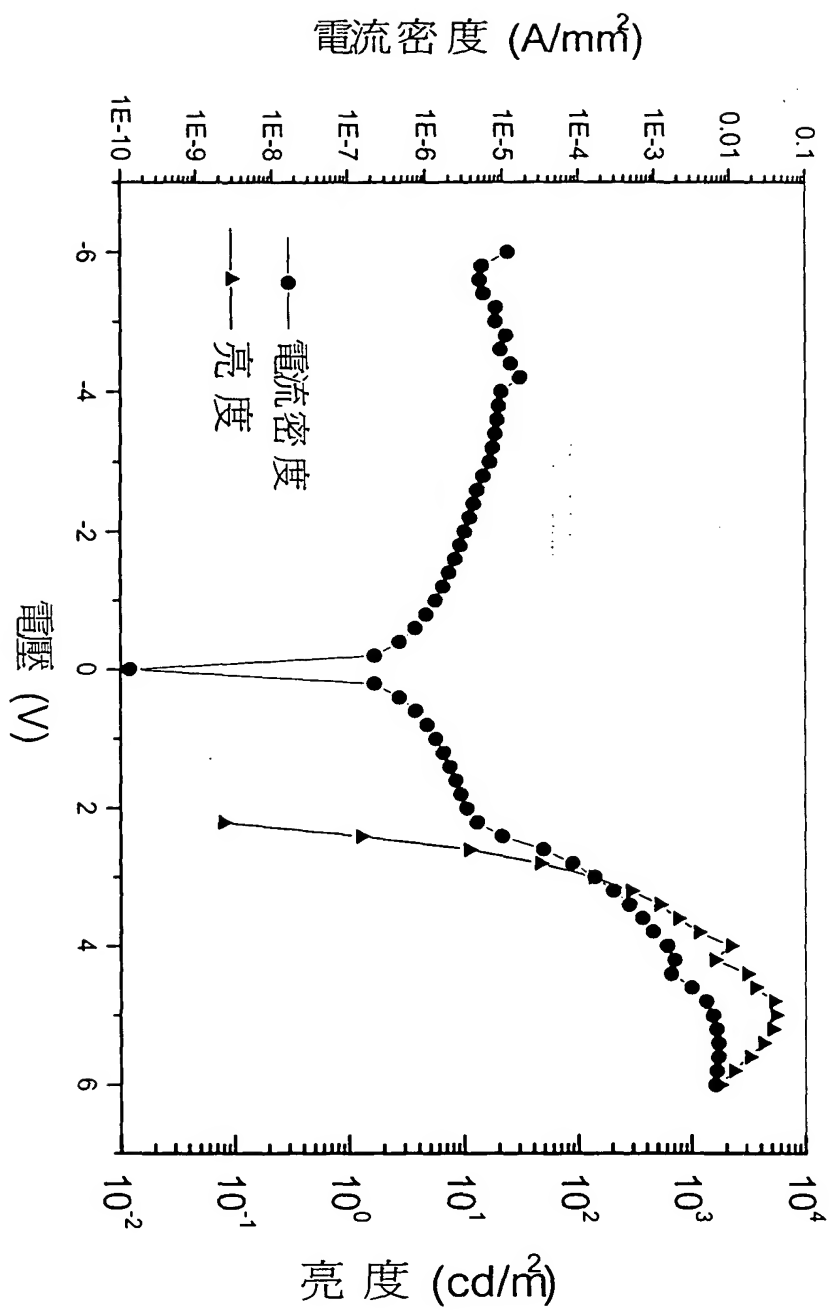


六、申請專利範圍

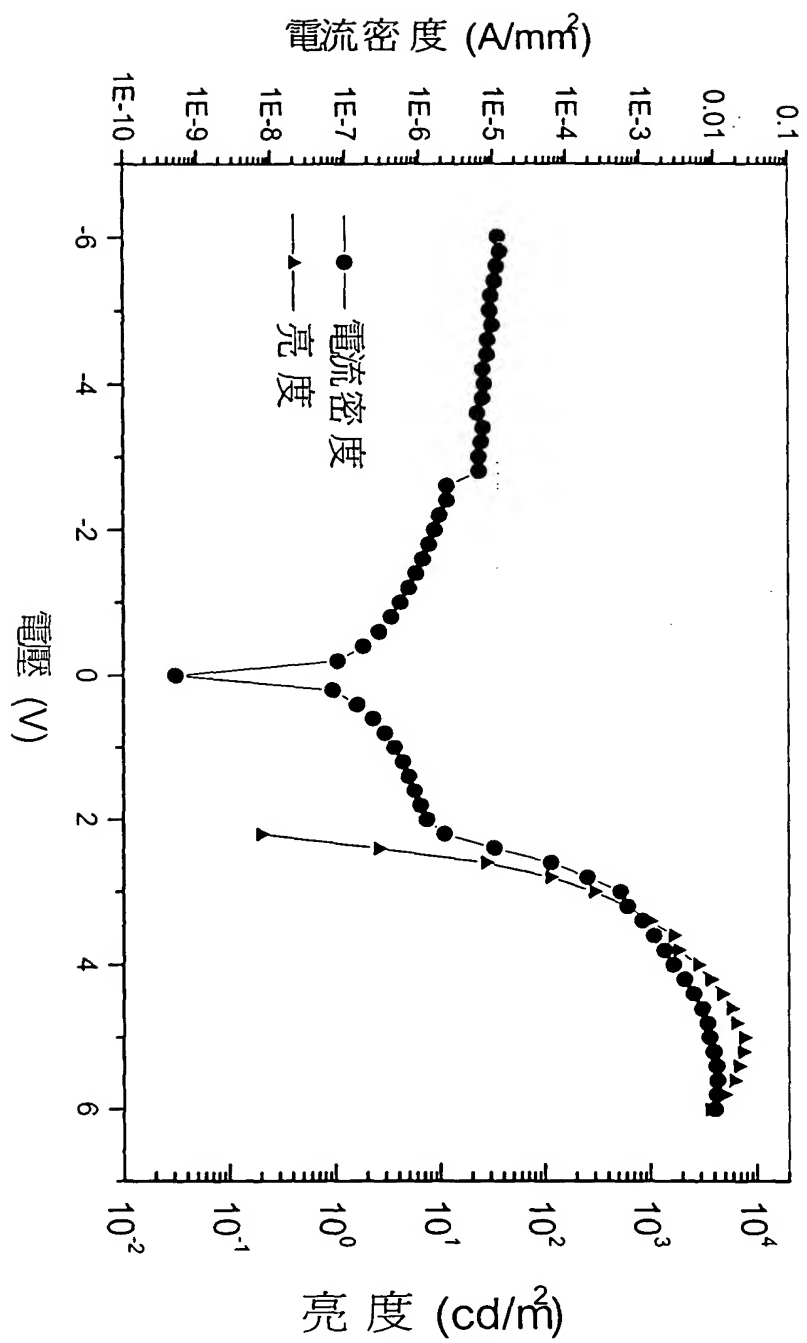
16. 如申請專利範圍第9項所述之共軛高分子組合物係應用於有機二極體發光元件、有機太陽能電池元件、有機電晶體元件、有機雷射元件、有機記憶體元件、有機電阻元件、有機電容元件、或有機電感元件。

17. 如申請專利範圍第9至16項中任一項所述之共軛高分子組合物，進一步包括溶劑。

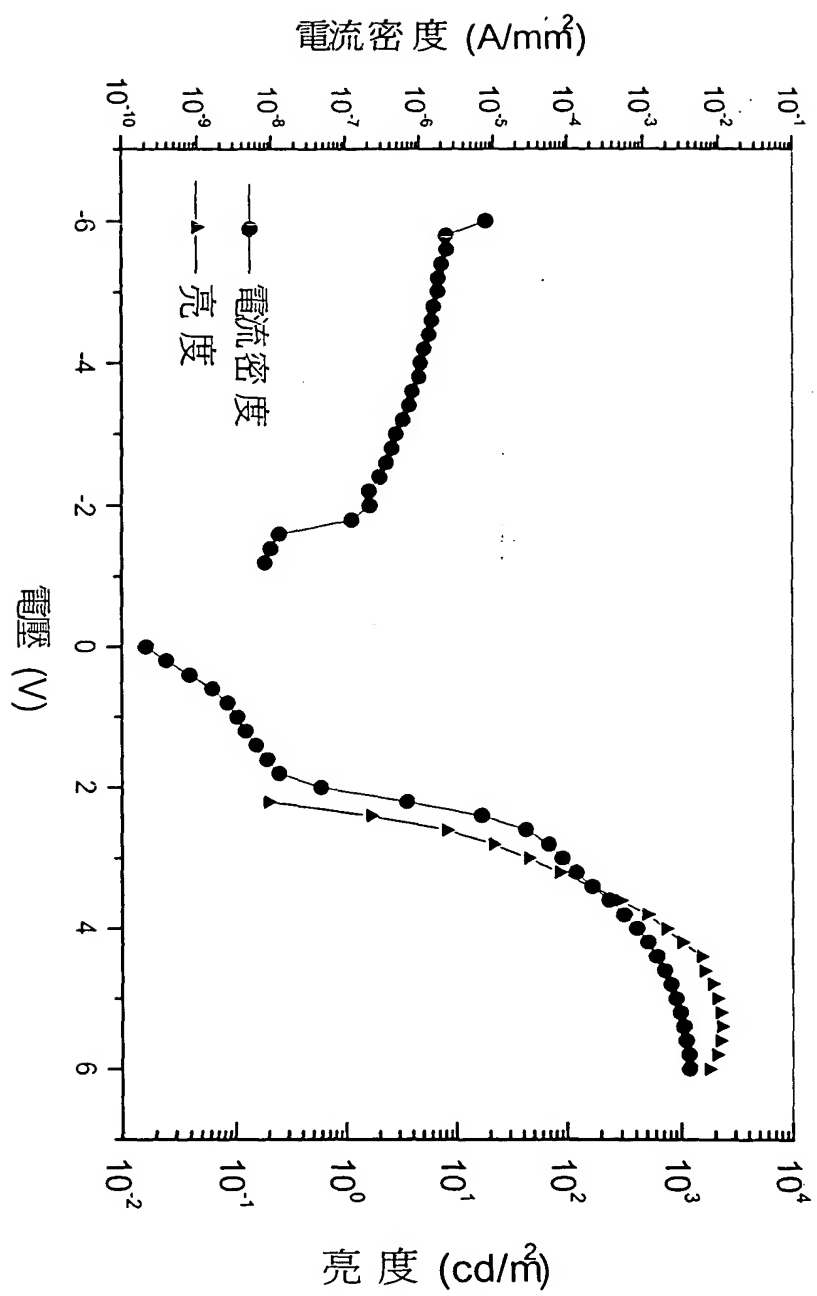




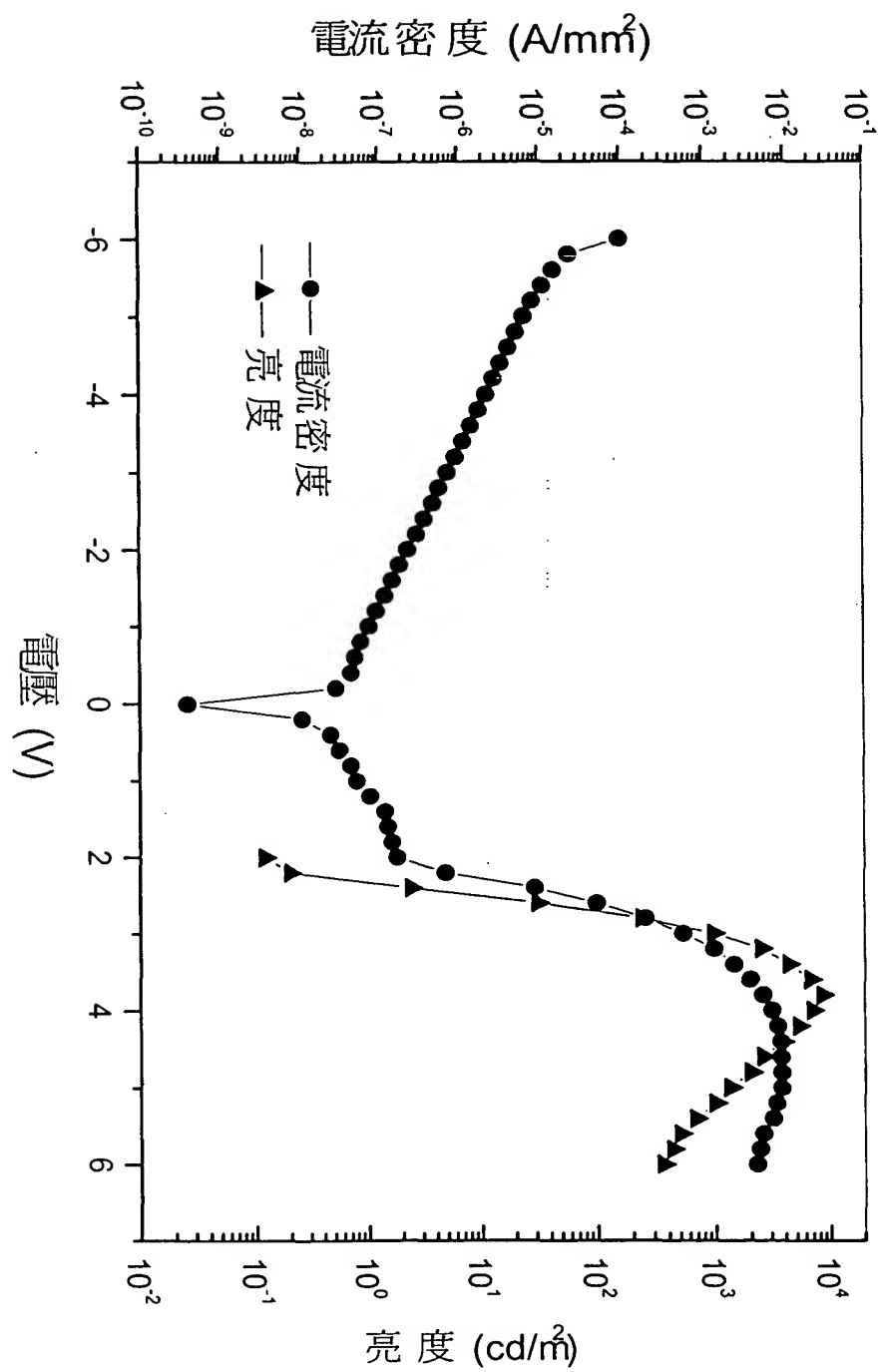
第 1 圖



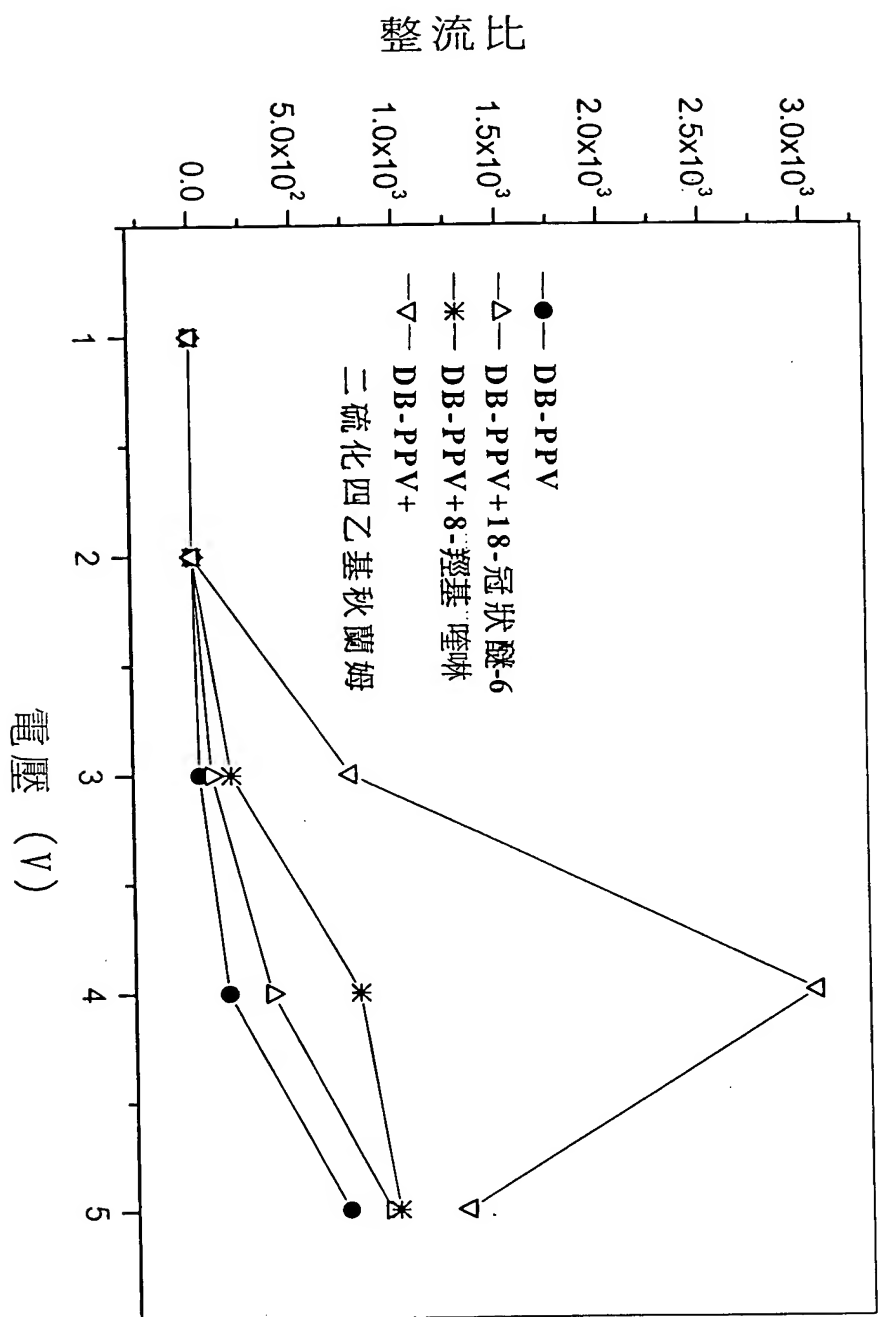
第 2 圖



第 3 圖

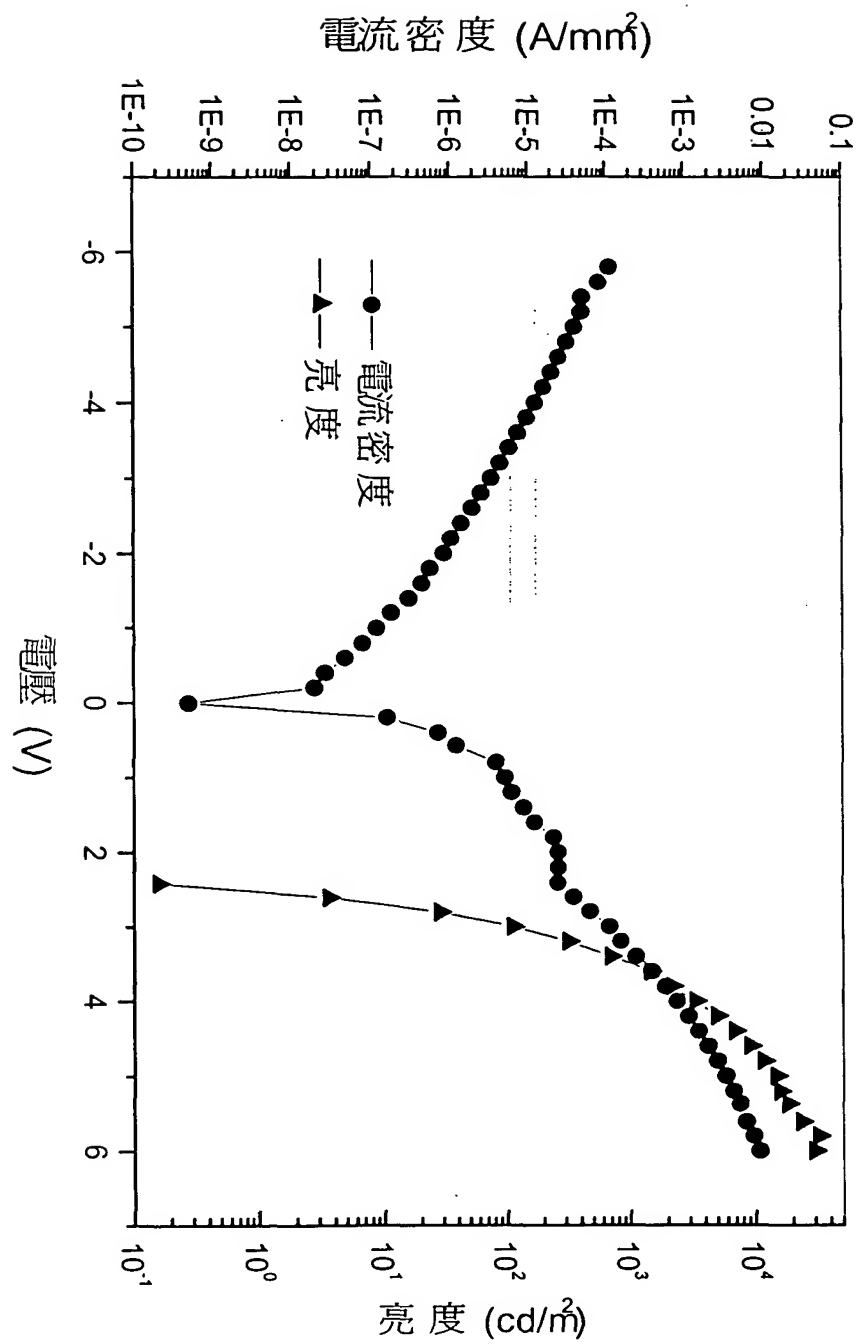


第4圖

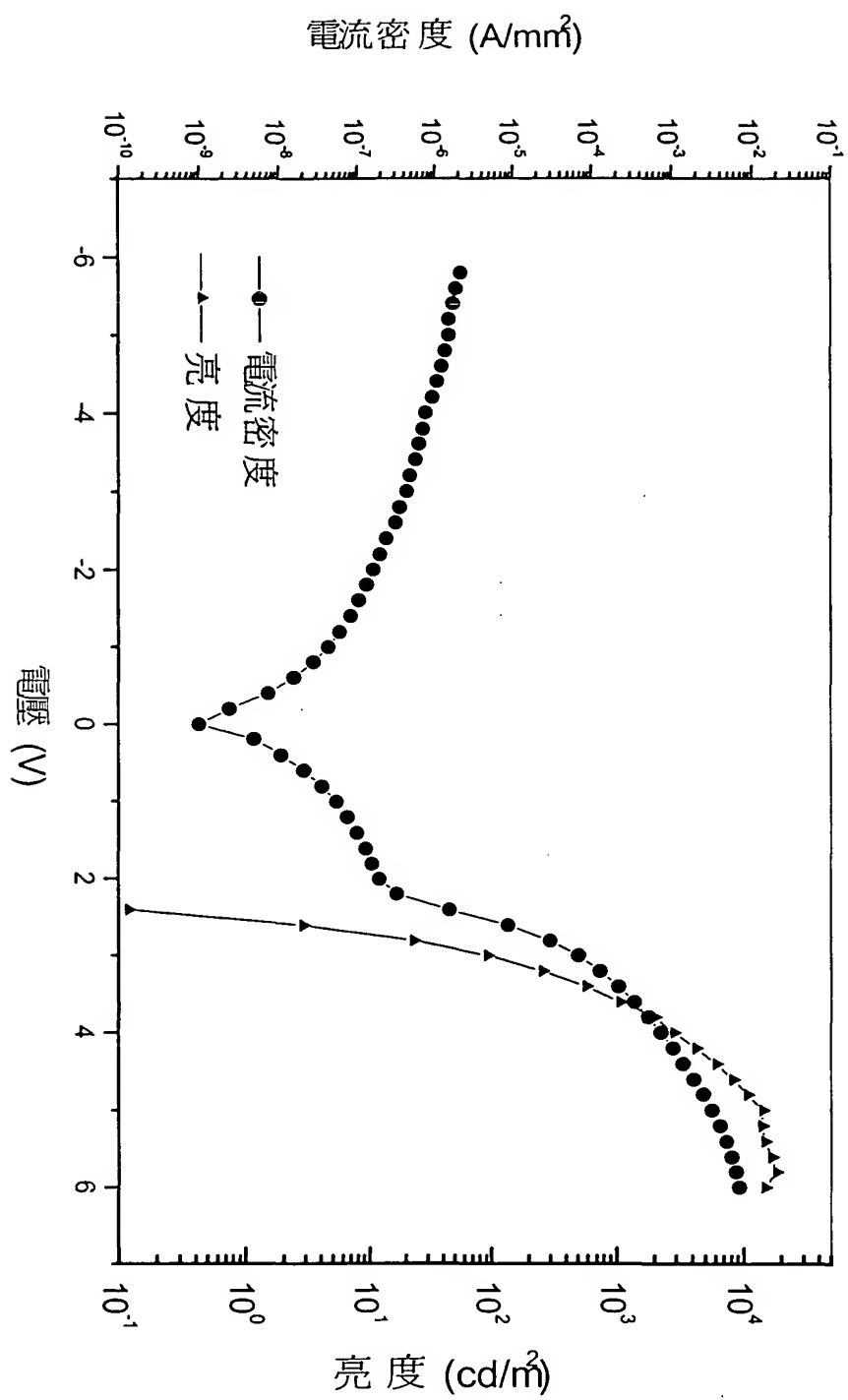


第 5 圖

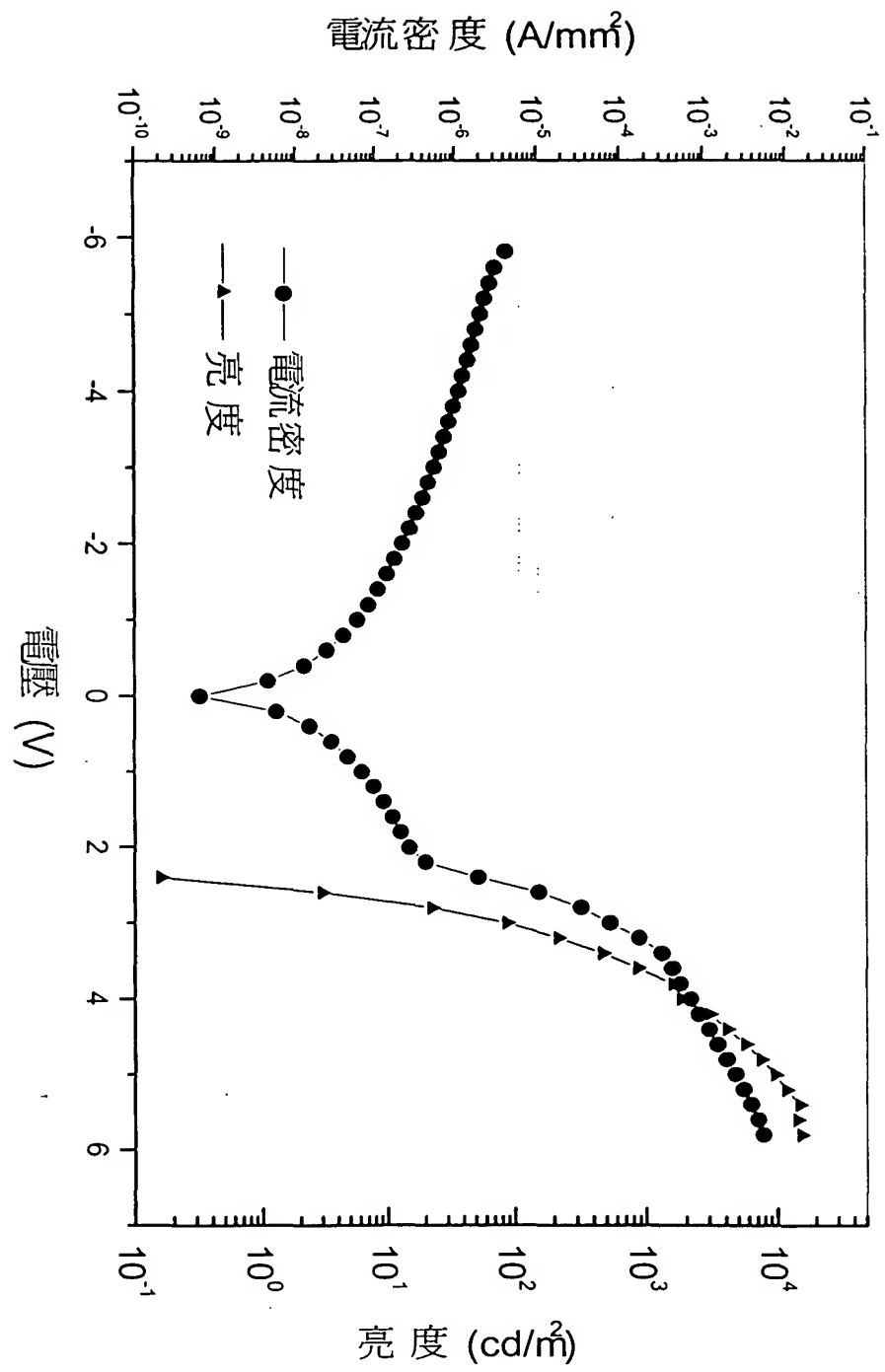




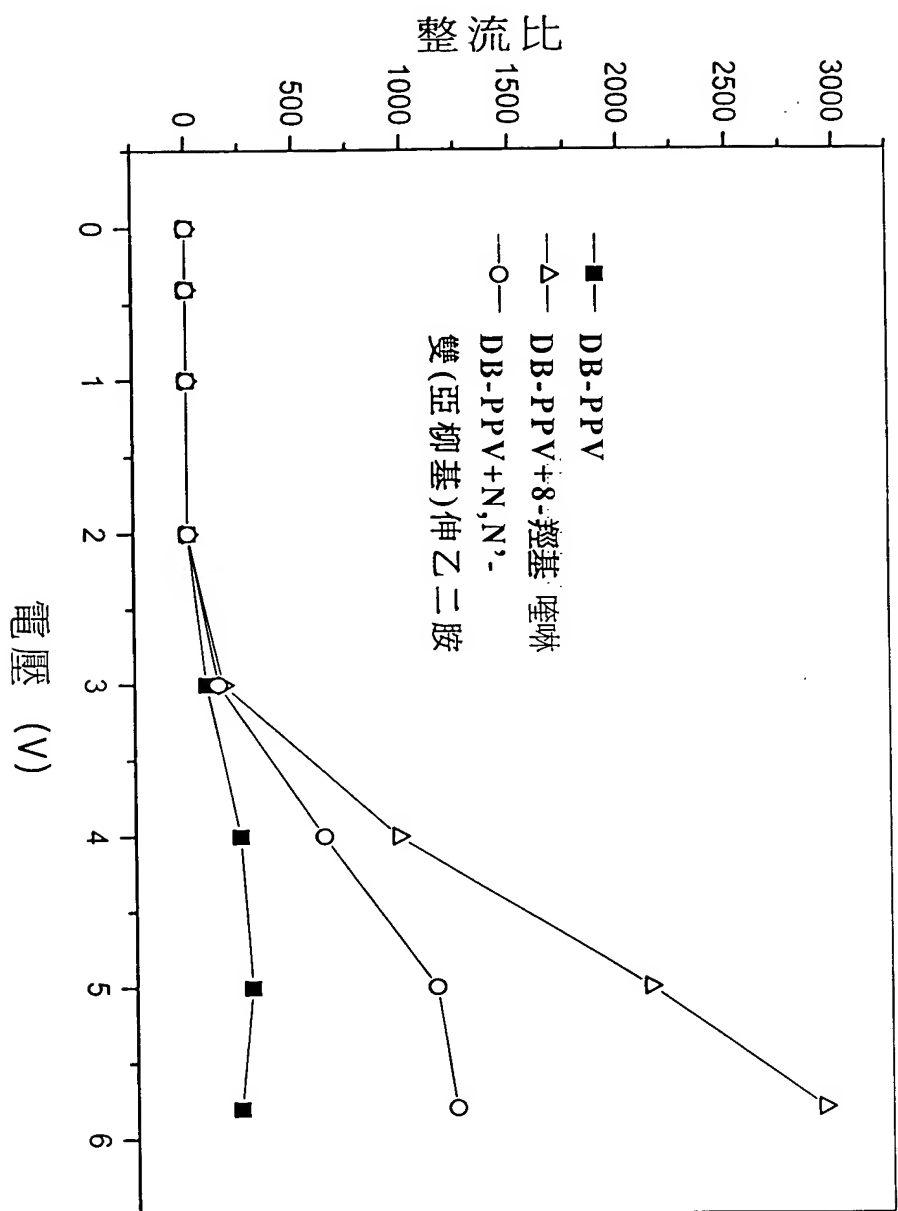
第 6 圖



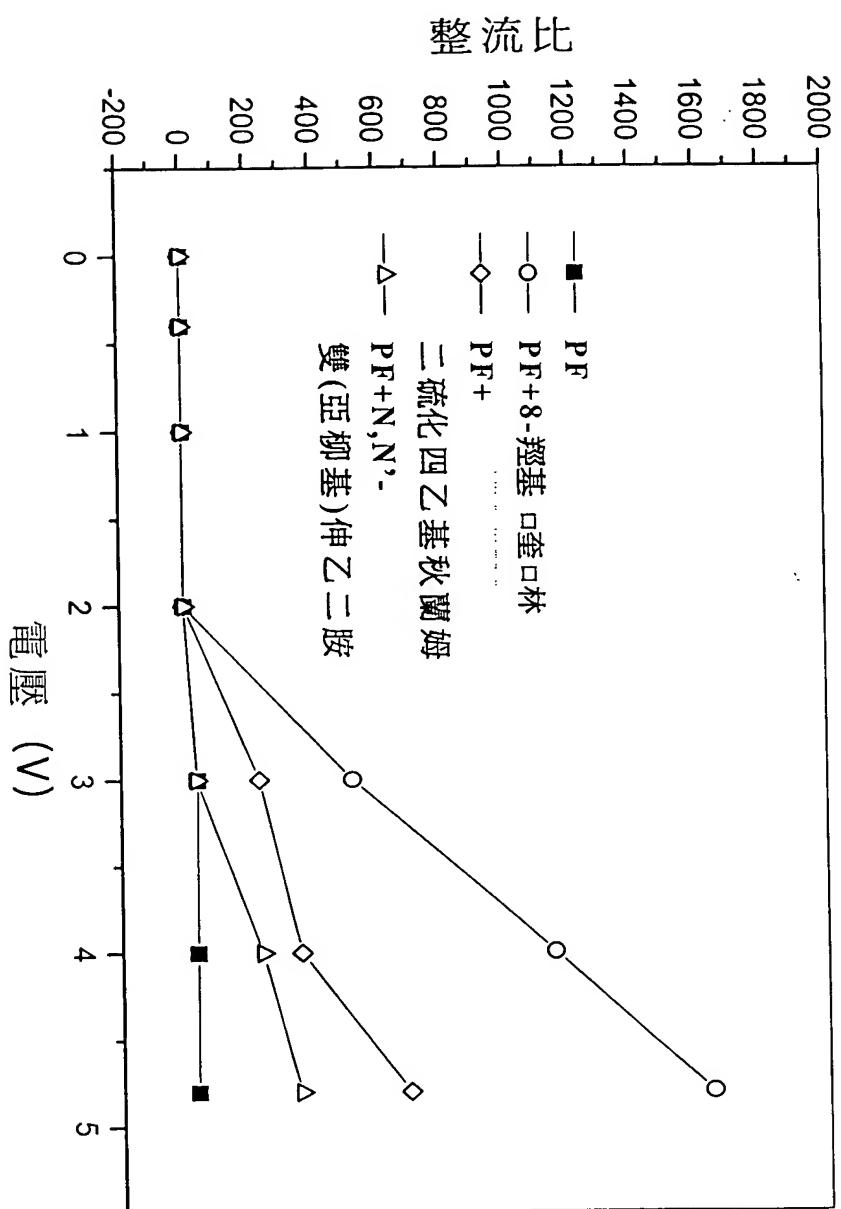
第 7 圖



第 8 圖

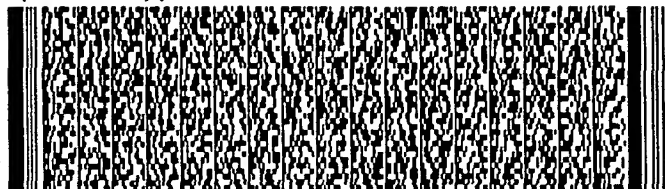


第 9 圖



第 10 圖

第 1/25 頁



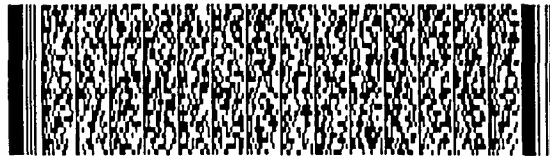
第 2/25 頁



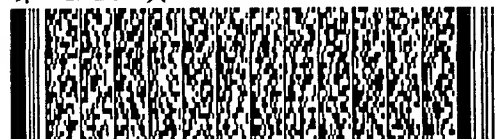
第 3/25 頁



第 3/25 頁



第 4/25 頁



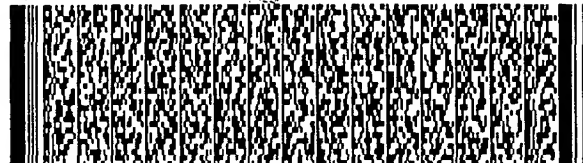
第 5/25 頁



第 6/25 頁



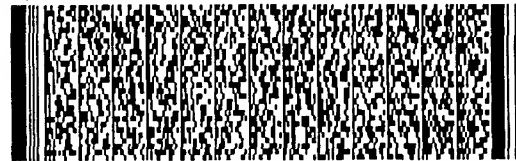
第 6/25 頁



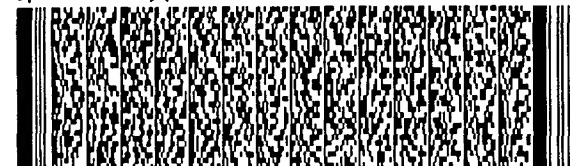
第 7/25 頁



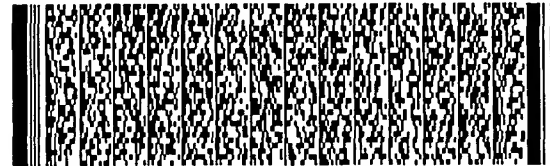
第 7/25 頁



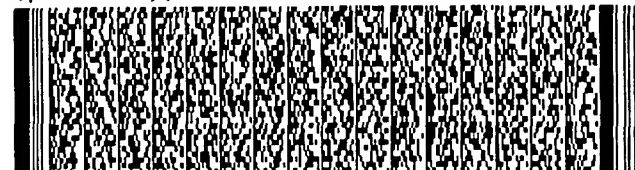
第 8/25 頁



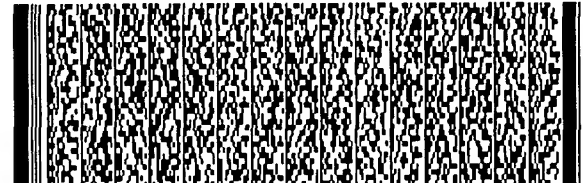
第 8/25 頁



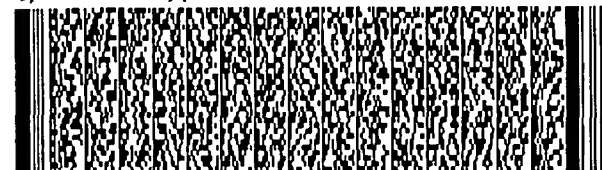
第 9/25 頁



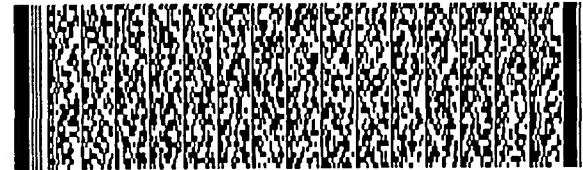
第 9/25 頁



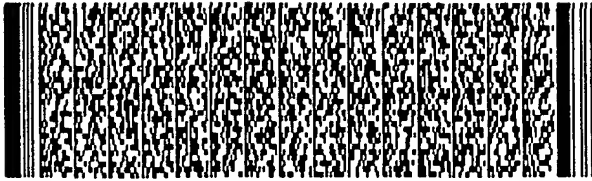
第 10/25 頁



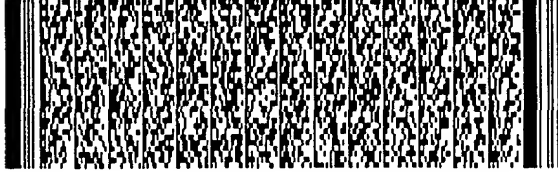
第 10/25 頁



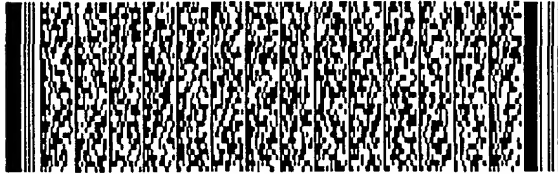
第 11/25 頁



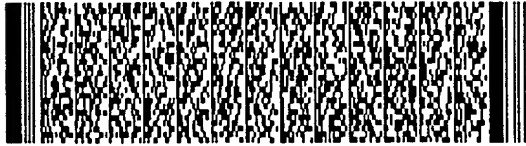
第 12/25 頁



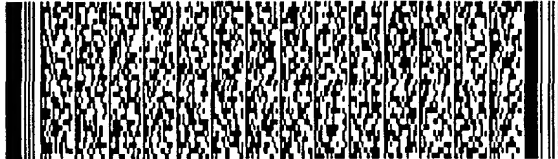
第 13/25 頁



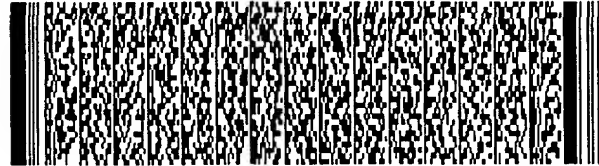
第 14/25 頁



第 15/25 頁



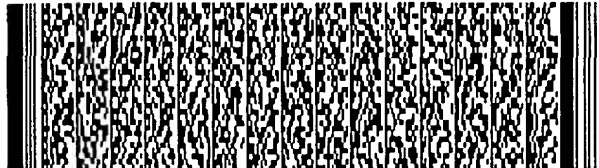
第 17/25 頁



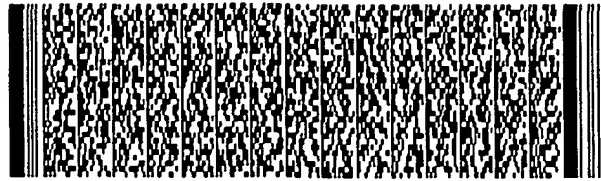
第 18/25 頁



第 19/25 頁



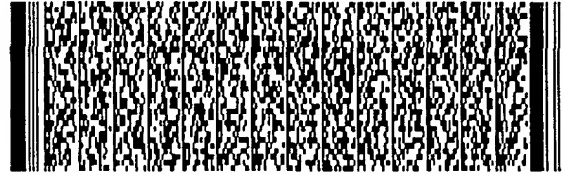
第 11/25 頁



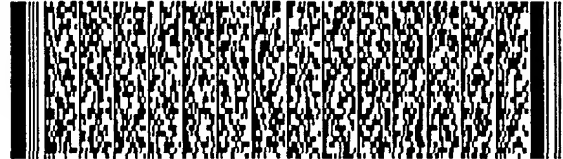
第 12/25 頁



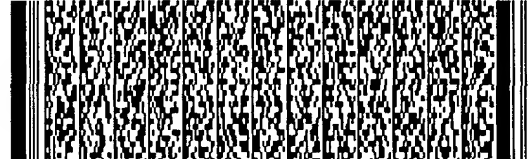
第 13/25 頁



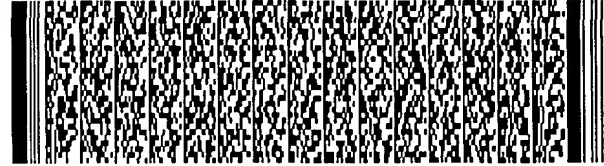
第 15/25 頁



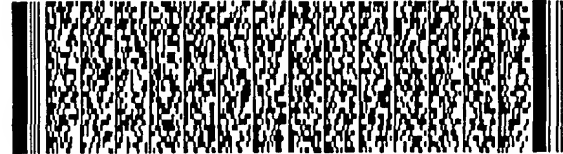
第 16/25 頁



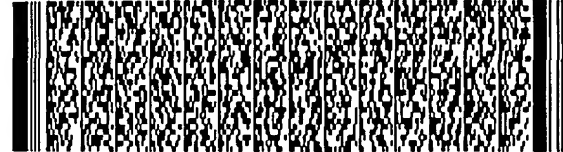
第 17/25 頁



第 18/25 頁



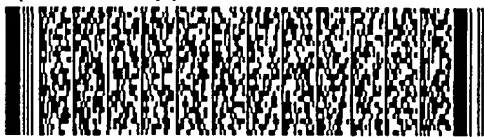
第 20/25 頁



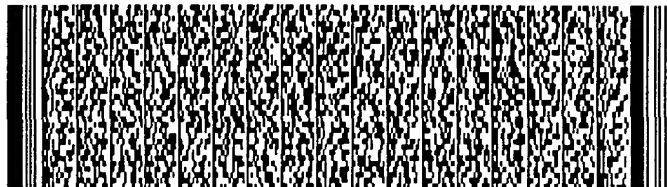
第 20/25 頁



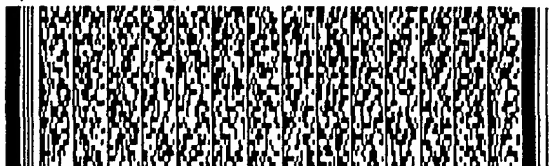
第 21/25 頁



第 22/25 頁



第 23/25 頁



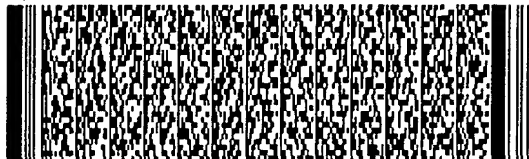
第 23/25 頁



第 24/25 頁



第 24/25 頁



第 25/25 頁

